

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-151625

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl.

A61K 7/00
A61K 7/075
A61K 7/08
A61K 7/09
A61K 7/13
A61K 7/135
A61K 7/50
C11D 3/37
C11D 3/382

(21)Application number : 2000-322030

(71)Applicant : L'OREAL SA

(22)Date of filing : 20.10.2000

(72)Inventor : DECOSTER SANDRINE
DOUIN VERONIQUE
BAILLY VIRGINIE

(30)Priority

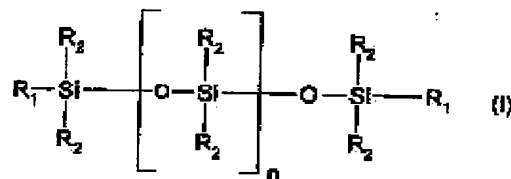
Priority number : 1999 9913099 Priority date : 20.10.1999 Priority country : FR

(54) COSMETIC COMPOSITION CONTAINING AQUEOUS EMULSION OF VINYLDIMETHICONE/DIMETHICONE COPOLYMER AND THICKENING AGENT, AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition having an improved cosmetic characteristic related to the easy entanglement of entangled hair, and the smoothness and flexibility of the hair.

SOLUTION: This cosmetic is obtained by incorporating a non-cellulosic thickening agent and an aqueous emulsion of a silicone polymer having 106-100x106 cP viscosity and obtained by an addition reaction of (a) a polysiloxane expressed by the following formula (I) [wherein, R1 is H or a group capable of reacting by a chain addition reaction such as an aliphatic group containing ethylenic unsaturation; R2 is an allyl, a cycloalkyl, an aryl, an alkylaryl or hydroxyl and allowed to contain a functional group such as ether, amine, carboxyl, hydroxyl, thiol or the like; (n) is an integer so as to make the polysiloxane of the formula (I) have 1-1x106 mm2/s dynamic viscosity] with (b) a silicone compound containing a group capable of reacting with the R1 group in a medium permissible as a cosmetic.



(11)特許出願公開番号

2
 寄期2001-151625
 (2)

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2 - Si - R_2 \\ | \\ O \\ | \\ [R_2 - Si - R_2]_n \\ | \\ O \\ | \\ R_2 - Si - R_2 \\ | \\ R_1 \end{array} \quad (1)$$

(a)と、R₁基と反応可能な基を含むシリコン化合物
(b)の付加反応により得られる10⁶~100×10⁶
c Pの粘度を持つシリコンポリマーの水性エマルジ
オンを化粧品として許容可能な媒体中に含有せしめる。

$$(1) \quad \begin{array}{c} R_1 \\ | \\ S \\ | \\ R_2 \\ | \\ R_2 \\ | \\ S \\ | \\ R_2 \\ | \\ R_1 \end{array}$$

【請求項5】 上記シリコンポリアーエーテルオクソンが、 $10\text{nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $3\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のシリコン誘導ポリマー又は架橋を有していることを特徴とする請求項1ないし4の何れか1項に記載の組成物。

の全重量に対して、0.5～10重量%、好ましくは1～5重量%の濃度で存在することを特徴とする請求項1～14の何れか1項に記載の組成物。

【請求項15】
α-アミノ性、非α-アミノ性及び両性界面活性剤、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つの界面活性剤を更に含有することを特徴とする請求項1ないし14の何れか1項に記載の組成物。

【請求項17】
前記成分の全重量の少なくとも1%を占める

て0.1～60重量%、好ましくは3～40重量%、より好ましくは5～30重量%の濃度で存在することを特徴とする請求項16に記載の組成物

【請求項18】 少なくとも1種のカチオン性界面活性剤を更に含有することを特徴とする請求項1ないし17の何れか1項に記載の組成物

【請求項19】 カチオン性界面活性剤が、組成物の全重量に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～7重量%、より好ましくは1～5重量%の濃度で存在することを特徴とする請求項18に記載の組成物。

【請求項20】 シヤンダー、コンデイシヨナー、毛髪のリペアメント処理、ストレートパー処理、染毛又はブリーチング用の組成物、パーマネット処理又はストレートパー処理の前後の2工程間に適用される洗い流される組成物、あるいはボチバ洗浄組成物の形態であることを特徴とする請求項1ないし19の何れか1項に記載の組成物。

【請求項21】 ケラチン物質の洗浄又はケアのための用途を有する請求項1ないし20の何れか1項に記載の組成物。

【請求項22】 請求項1ないし20の何れか1項に記載の化粧品組成物をケラチン物質に適用し、その後必要に応じて水で洗い流すことを特徴とする髪等のケラチン物質の処理方法。

【請求項23】 非セルロース増粘剤を含有する化粧品組成物における、又は該組成物の製造における、請求項1ないし5の何れか1項に記載のシリコンポリマーエマルジョンの使用

【発明の詳細な説明】

【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は、 $10^6 \sim 100 \times 10^6$ c Pの粘度を持つエチレン性不飽和を含むシマチコン/ジメチコンの少なくとも1つのコポリマーと少なくとも1つの非セルロース増粘剤とを化粧品に許容可能な媒体中に含有する新規な化粧品用組成物に関する。

【0002】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 大気中の成分の作用又は機械的作用又は化学的処理、例えば、染色、脱色及び/又はパーマネットウエーブ処理の作用により、髪や顔面に敏感化された(すなわち、ダメージを受け及び/又は傷くなった)毛髪は、もつれをはぐしたりスライニングを行うことが困難で、ソフト感に欠けることがしばしばあることはよく知られている。

【0003】 毛髪のもつれをはぐれ易くし、毛髪にソフト感としなやかさを与えるために、毛髪等のケラチン物質を洗浄又は手入れする組成物において、コンデイシヨナー、特にカチオン性ポリマー又はシリコンを使用することは既に常識化されている。しかしながら、上述したような美学的効果には、残念ながら、乾燥した毛髪

では、望ましくないと考えられるある種の美学的影響、すなわちヘアースタイルの長く垂れた感じ(hanginess)、滑らかさの欠如(毛髪の根本から先端までが不均質)、不快感、重い感じ(adam feel)、毛髪のごつつき、スタイリングに影響を及ぼす繊維間の付着が、特に繰り返しの使用の間に生じていた。要するに、シリコンを含有する現在の化粧品用組成物は、完全には満足できるものではないことが分かった。

【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本出願人は、非セルロース増粘剤と、 $10^6 \sim 100 \times 10^6$ c Pの粘度を持つ少なくとも1つのシリコンポリマーの少なくとも1つの水性エマルジョンを組合せることで、これらの欠点を克服できることを見いだした。

【0005】 よって、この問題に関して建設的策を行ったところ、本出願人は、組成物、特に毛髪用組成物に、少なくとも1つの特定のシリコンポリマーの水性エマルジョンを非セルロース増粘剤と組み合わせるものを含入することにより、コンデイシヨナーをベースとした組成物に伴う他の有利な化粧品特性を同時に保持しながら、そのような組成物に一般に伴う問題、すなわち特に、毛髪を長く垂れた感じにさせる点(繰り返して適用した後の重い感じ)及び毛髪の滑らかさとソフト感の欠如を、制限するが除去してしまうことができることを見いだした。

【0006】 この組合せにより、ケラチン繊維の再生性化現象を生じない化粧品特性(滑らかさ、軽さ及びソフト感)がもたらされる。更に、特に溶いて溶剤(バソルバス)又はシヤワールの形態で、皮膚に適用した場合、本発明の組成物は皮膚の柔軟性を改善する。よって、本発明においては、化粧品的に許容可能な媒体中に、以下に定義する少なくとも1つのシリコンポリマーの少なくとも1つの水性エマルジョンであって、該コポリマーが $10^6 \sim 100 \times 10^6$ c Pの粘度を持つものと、少なくとも1つの非セルロース増粘剤とを含有する新規な化粧品用組成物が提案される。

【0007】 本発明(他の主題は、非セルロース増粘剤を含有する化粧品組成物における、又はその製造における、 $10^6 \sim 100 \times 10^6$ c Pの粘度を持つ、以下に定義する少なくとも1つのシリコンポリマーの少なくとも1つの水性エマルジョンの使用)に関する。本発明で使用する化合物の意味及び定義全ては本発明の主題の全にに対して有効である。

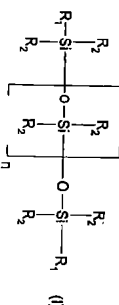
【0008】 シリコンポリマーは、一般に、500 P aの応力に対して0.01 H zの剪断速度でまたは約25℃の温度で測定して、 $10^6 \sim 100 \times 10^6$ c P、好ましくは 5×10^6 c P～ 30×10^6 c Pの粘度を有する。本特許出願において与えられる動的粘度の全ての測定は、約25℃の温度で、Carri-med CSL2-50

0器で実施した。本発明に係る組成物中に存在するシリコンポリマーは水性エマルジョンの形態である。「水性エマルジョン」という表現は、エマルジョンの連続相を形成する水性相に粒子又は液滴の形でシリコンポリマーが分散した水中油型エマルジョンを意味する。

【0009】 このエマルジョンは通常の乳化系で安定化させることができる。このシリコンエマルジョンは、 $10 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは0.3 $\mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲のシリコン液滴サイズ又は粒径を有しうる。粒径は、レーザー粒徑測定器(laser granulometry)により測定することができる。乳化系はシリコンエマルジョンに通常使用される界面活性剤を含んでなる。これらの界面活性剤は、非イオン性、カチオン性、アニオン性又は両性、あるいはその混合物で、例えば、以下に記載したものである。乳化系はエマルジョンの全重量に対して0.5～10重量%を占める。

【0010】 シリコンポリマーは、一式(1)：

【化2】



【式中、R₁は、水素原子又はエチレン性不飽和を含む脂肪族基等、特にドニル、アリール又はヘキセンの連鎖付加反応により反応可能な量を表す。式(1)のR₂基は1～200の炭素原子を持つアルキル基、5～60の炭素原子を有するシクロアルキル基、アリール基、1～20の炭素原子を有するアルキルアリール基又はドロキシル基を表し、またエーテル、アミン、カルボキシル、ヒドロキシル、サオール、エステル、スルホネート又はスルファート等の官能基を含んでもよい。アルキル基は、例えば1～200の炭素原子を含み、シクロアルキル基は例えば5又は6の炭素原子を含み、アリール基は特にフェニル基であり、アルキル基は特に2～10の炭素原子を含む。アルキルアリール基は7～20の炭素原子を含むものとする。R₂はより詳細にはメチルを表す。nは、式(1)のポリシリコンが好ましくは1～1 x 10⁶ mm² sの動粘度を有するものとする数値であり、nは特に5～60000の範囲である。nの少なくとも1つのポリシリコン(a)と、ポリシリコン(b)のR₁基と反応可能な少なくとも1つで2つ以下の基を含む少なくとも1つのシリコン化合物(b)の、触媒の存在下での付加反応により得られ、ここでタイゲル(b)又は(b)の化合物R₁基の少なくとも1つがエチレン性不飽和を含む脂肪族基を示す。

【0011】 タイゲル(b)の化合物は、ポリシリコン(a)のR₁基がポリシリコン(a)のR₁基と反応可能なタイゲル(a)の他のポリシリコンである。好ましく

は、シリコンポリマーは、少なくとも、
-(a)1つの α 、 ω -ジニルポリジメチルシリコンと
-(b)1つの α 、 ω -ジヒドロゲンポリジメチルシリコンと、

ヒドロシリル化触媒(例えば白金触媒)の存在下での付加反応により得られる。動粘度は例えばASTM規格45アペンデイクスCに従って25℃にて測定される。本発明に係るシリコンポリマーは本質的には非架橋のものである。これらのシリコンエマルジョンの合成は特に欧州特許出願公開第874017号に記載されている。

【0012】 このようなエマルジョンは特にタウコン2ンジ性からDC2-1997 Cationic Emulsion の名称で販売されている。このエマルジョンは、約15 x 10⁶ c Pの動的粘度を持つ α 、 ω -ジニルポリジメチルシリコン/ α 、 ω -ジヒドロゲンポリジメチルシリコンのポリマー、セチルトリメチルアンモニウムクロリドのようなカチオン性乳化剤、ヒドロキシエチルセルロースのような安定剤及び水を含有する、シリコンポリマーは、好ましくは組成物の全重量に対して0.05～10重量%の量で使用される。この量は、より好ましくは、組成物の全重量に対して0.1～5重量%である。シリコンポリマーの水性エマルジョンは、組成物の全重量に対して0.5～15重量%を占める。

【0013】 本発明に係る非セルロース増粘剤は、天然由来でも合成由来でもよい。本発明に対して好適な天然由来の増粘剤としては、キサンタンガム、スルフィドカンガム、ジェラタン、ランソングラム、アルギナー、ワルトデキストリン、デンプンとその誘導体、カラヤガム、キヤロブ粉及びターガムを挙げることができる。化学的修飾を施した後にこれらの化合物を使用することもでき、例えばヒドロキシプロピルターガムである。本発明に係る純粋に合成の増粘剤は、好適には、アクリル酸及び/又はマタクリル酸ポリマー又はコポリマー、例えばアクリル酸、アクリル酸エチルコポリマー及びカルボキシニルポリマーである。このようなポリマー又はコポリマーの例は、特に、グッドリッチ社からカルボポール(Carbolopol 980、981、984、2084、5984)又はシンタレン(Syntalene)の名称で販売されている「カルボマー」(Carbomer) (CTTA)製品あるいはガーチアングランド(Grundler)からルアラグ(Luaragel)の名称で販売されているマタクリル酸ポリグリセリル、あるいはマタバノ・キミカ(Mitsunuma Chemical)社からヒスナバール(Hisnabar)なる名称で販売されているアクリル酸ポリグリセリルである。ポリエチレンポリグリコール(PEG)とその誘導体もまた増粘剤として使用できる。

【0014】 増粘ポリアクリルアミドもまた増粘剤として好適に使用することができる。これらの薬剤は特に、一環鎖した2-アクリルアミド-2-メチラクロハンスルホン酸ポリマー、

ー 炭素しているもよいアクリルアミドとアクリル酸ア
ニモニウムコポリマー
ー 炭素しているもよいアクリルアミド(又はメタクリ
ルアミド)とメタクリロイルオキシエチルトリメチルア
ブニウムクロロドのコポリマー
ー 炭素されているもよく、部分的又は全体的に中和さ
れたアクリルアミドと2-アクリルアミド-2-メチルア
ロハニルホキシエチルコポリマー、
から選択される。

【0015】本発明において使用されるアクリルアミド
アクリル酸アニモニウムの架橋コポリマーとしては、
より詳細には、ポリオレフィン性不飽和を含む架橋剤、
例えばジニルペンゼン、チトアリルオキシエタン、
メチルペンタアクリルアミド、ジアリルエーテル、ポリ
アリルポリアリルセリルエーテル、又は例えばエリトリ
ール、ペンタエリトリール、アラビトール、マンニ
ール、ソルビトール又はグルコースのような糖類のアリ
コールのアリルエーテルにより架橋されたアクリルアミ
ド、アクリル酸アニモニウムのコポリマー(重量比5ノ
95)である。同様のコポリマーが、仏国特許第241
6723号及び米国特許第2798053号及び同第2
923692号において記載され記載されている。この種の
架橋コポリマーは、特に、約30重量%の上記コポリ
マー、25重量%の流動パラフィン、4重量%のステア
リン酸ベンジルと親水性ニキシル化誘導体の混合
物、及び411重量%の水かきなる油中水型エマルジョン
の形態で使用される。このようなエマルジョンはヘキス
トヒから「ボゼポール(Bozeppol)C」の名称で販売されて
いる。

【0016】本発明において使用されるアクリルアミド
と2-アクリルアミド-2-メチルアロハニルホキシエチル
コポリマーは、上述したようなポリオレフィン性
不飽和を含む化合物で架橋され、また中和剤、例えば水
酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アモニア水又はア
ミンで部分的又は全体的に中和されたコポリマーであ
る。これらは、アクリルアミドと2-アクリルアミド-2-
メチルアロハニルホキシエチルアミド、アリルエ
シロクロニトリルのような開鎖剤によるラジカル媒介介
紹を経て共重合させ、tert-ブタノールのようなアロ
ール中での沈殿による調整することができる。

【0017】70モル%～55モル%のアクリルアミド
と30モル%～45モル%の2-アクリルアミド-2-メ
チルアロハニルホキシエチルアミドの共重合により得ら
れるコポリマーがより詳細には使用される。架橋剤はモ
ノマー混合物1モル当り10⁻⁴～4×10⁻⁴モルの
濃度で、使用される。これらの特定のモノマーは、好ま
しくは、35～40重量%の架橋コポリマー、15～25
重量%のC12～C18 イソパラフィン系炭化水素の混
合物、7モルのエチレンオキシドを含む3～8重量%の

ポリエチレングリコールポリアルルエーテル、及び水から
なる油中水型エマルジョンの形態で本発明の組成物に導
入される。このようなエマルジョンはセピコ社から
「セピクル(Seipicul)305」の名称で販売されてい
る。

【0018】本発明において使用されるアクリルアミド
とメタクリロイルオキシエチルトリメチルアブニウム
クロロドの架橋コポリマーは、より詳細には、塩化メチ
ルで第1級化されたジメチルアミノエチルメタクリレ
ートとアクリルアミドを共重合させ、続いてオレフィン性
不飽和を含む化合物、特にメチルペンタアクリルアミド
で架橋させることにより得られるコポリマーである。5
0重量%の上記コポリマーを炭化油中に含む分散物の
形態の架橋アクリルアミド、メタクリロイルオキシエチ
ルトリメチルアブニウムクロロドコポリマー(約50
ノ500の重量比)がより詳細には使用される。この分散
物はアライドコロイダ社から「サリケア(Salcare)SC
92」なる名称で販売されている。

【0019】好ましくは逆相分散物の形態の架橋したメ
タクリロイルオキシエチルトリメチルアブニウムクロ
ロドのおもコポリマーを使用し、これらの分散物
はアライドコロイダ社から「サリケアSC951」及び
「サリケアSC96」なる名称で特に販売されている。
メタクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメ
チルアブニウムクロロド非架橋コポリマーは、例え
ば、ローム-アブント-ハニス社によりロバギット(Robing
it)KF400及びKF720の規則で販売されてい
る製品である。好ましく、本発明に係る化粧品組成物の
上記コポリマーは、シオネード(Siome)RM180シオメ
スターを使用して25℃で安定して、200s⁻¹のせん
断速度で0.1psより大きく、更に好ましくは0.
2cpより大きい粘度を、水中での1%の活性物質濃度
にて、溶液又は分散物において有する。

【0020】本発明において、増粘剤は、最終組成物の
全重量に対して0.001～2.0重量%、好ましくは
0.01～1.0重量%、より詳細には0.1～3重量%
を占めることができる。本発明の組成物はまたアニオン
性、両性及び非イオン性界面活性剤、又はそれらの混合
物から選択される少なくとも1種の界面活性剤を好適に
は含み、これは、一般に、組成物の全重量に対して0.
1～60重量%、好ましくは3～40重量%、より好ま
しくは5～30重量%の量で存在する。

【0021】本発明を達成するために好適な界面活性剤
は、特に次のものである：

(1)アニオン性界面活性剤(類)：本発明において、その
性質は真に陰荷的な重要性を持たない、本発明におい
て、単独で又は混合物として使用可能なアニオン性界面
活性剤の例として、特に(非限定例列挙)次の化合物：
アルキルスルファート類、アルキルエーテルスルファ
ート類、アルキルアミドエーテルスルファート類、アルキ

ルアリールポリエーテルスルファート類、モノグリセリ
ドスルファート類；アルキルスルホネート類、アルキル
ホスファート類、アルキルアミドスルホネート類、アル
キルアリールスルホネート類、α-オレフィンスルホネ
ート類、パラフィンスルホネート類；アルキルスルホス
クサート類；アルキルエーテルスルホスクサート類
類、アルキルアミドスルホスクサート類；アルキル
スルホスクサート類；アルキルスルホアセタート類；
アルキルエーテルスルファート類；アシルサルコニナ
ート類「アシルオセチオナート類及びN-アシルタウラ
ート類の塩類(特にアルカリ性の塩、中でもナトリウム
塩、アモニウム塩、アミン塩、アミノアルコル塩又は
はアミンタウラ塩)を挙げることができる；これらの全ての
種の化合物のアルキル又はアシル基は、好ましくは8
～24の炭素原子を有し、アリール基は、好ましくはフ
エニル又はベンジル基である。また、使用可能なアニオ
ン性界面活性剤として、脂肪族類、例えばオレフィン酸、
リソノレイン酸、パルミチン酸又はステアリン酸の塩、
ヤシ油酸又は水素化ヤシ油酸の塩；アシル基が8～20
の炭素原子を有するアシルタウラート類を挙げること
もできる。さらに、弱アニオン性界面活性剤として、例
えばトリアルキルD-カテクトリンコリノ酸及びそれらの
塩、並びにポリオキシアルキルエーテル(C₆-C₂₄)アル
キルエーテルカルボキシ酸、ポリオキシアルキルエー
テル(C₆-C₂₄)アルキルアロイルエーテルカルボキシ酸、ポリ
オキシアリルエーテル(C₆-C₂₄)アルキルアミドエー
テルカルボキシ酸及びそれらの塩類、特に2～50のエチ
レンオキシド基を有するもの、及びそれらの混合物を挙
げることできる。本発明において好適に使用されるア
ニオン性界面活性剤は、アルキルスルファートとアル
キルエーテルスルファートの塩及びその混合物がある。
【0022】(11)非イオン性界面活性剤(類)：非イオ
ン性界面活性剤は、それ自体よく知られている化合物
[これらに関して、特に、ブラウキー-ブッフマン社(ブ
ラウナー及びロンドン)から出版されている、エム・ア
ール・ポーター(E.R. Portier)「界面活性剤ハンドブック
(Handbook of Surfactants)」(1991年、116-178頁)を参
照]であり、本発明において、それらの性質はあまり重
要でない。



[式中：R₂は、加水分解されたヤシ油中に存在する
酸R₂-COOHのアルキル基、ヘプタリ、ニル又は
ウンデシル基を示し、R₃はβ-ヒドロキシエチル基を
示し、R₄はカルボキシメチル基を示す]；及び
R₅-CONHCH₂CH₂CH₂・N(C₁)(C₂) (3)

[式中、Bは、-CH₂CH₂CH₂OXを示し、Cは、Z
=1又は2である、(CH₂)₂・Yを示し、Xは、-C
H₂CH₂・COOH基又は水素原子を示し、Yは、-C
OOH又は-CH₂-CH(OH)-SO₃H基を示し、R
₅は、加水分解されたアブニウム又はヤシ油中に存在する
酸R₅-COOHのアルキル基、アルキル基、特に

要な特徴ではないと仮定している。しかして、それら
は、特に(非限定例列挙)例えば8～18の炭素原子を
有する脂肪族を有するポリエチレン化、ポリプロポキ
シル化又はポリグリセロール化された脂肪族、アルキル
フェニール類、α-ジオール類又はアルコル類から選
択可能で、特に、エチレンオキシド又はプロピレノキ
シド基数が2～5.0、グリセロール基の数が2～3.0
の範囲とされるものである。また、エチレンオキシド
及びプロピレノキシドのコポリマー、脂肪族アルコ
ルとエチレンオキシド及びプロピレノキシドの混合物；好
ましくは2～3.0モルのエチレンオキシドを有するポリ
エチレン化脂肪アミド類、平均1～5、特に1.5～
4.0のグリセロール基を有するポリグリセロール化脂肪
アミド類、好ましくは2～3.0モルのエチレンオキシドを
有するポリエチレン化脂肪アミド類、2～3.0モルの
エチレンオキシドを有するオキシエチレン化されたソ
ルビタールの脂肪族エステル類、ア
ルキルポリグリコリド類、N-アルキルグルカミン誘導
体、アミンオキシド類、例えば(C₁₀-C₁₄)アルキ
ルアミンオキシド類又はN-アシルアミノグリセロール
ポリオキシド類を挙げることである。アルキルポリ
グリコリド類が、本発明において、特に適切な非イオン
性界面活性剤を構成することを選択しておく。

【0023】(111)両性界面活性剤(類)：本発明にお
いて、両性界面活性剤の性質は陽荷的な重要性を持つも
のではない、特に(非限定例列挙)脂肪族量が8～22
の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状の鎖であり、少な
くとも1つの水溶性のアニオン基(例えば、カルボキシ
ラート、スルホネート、スルファート、ホスファート又
はホスホナート)を含む有する、脂肪族の第2級又は第3
級アミンの誘導体であってよく、さらに、(C₈-
C₂₀)アルキルタウイン類、スルホベタイン類、(C₈-
C₂₀)アルキルアミド(C₁-C₆)アルキルベタイン
類又は(C₈-C₂₀)アルキルアミド(C₁-C₆)アルキ
ルスルホベタイン類を挙げることができる。
【0024】アミン誘導体としては、



C₇、C₉、C₁₁又はC₁₃アルキル基、C₁₇アル
キル基及びそのイソ形、又は6個のC17基を示
す]；の構造を有し、米国特許第252878号及び
同2781354号に記載されているような、ミラノ
ル(Miranol)の名称で販売されている製品を挙げること
ができる。

【0025】これらの化合物は、コプロポニ酸二ナ
トリウム(Disodium Cocamphodiacetate)、ラウロアン
ホニ酸二ナトリウム(Disodium Laurenyl diacet
ate)、カトリルアブニオン誘導体二ナトリウム(Disodium Cap
rylamphid acetate)、カトリルアブニオン誘導体二ナトリウ

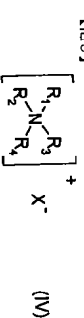
△(l)Isolium Capry(isomphid)acetate)、ココアソホニジ
ロピオン酸ニナトリウム(l)Isodium Occamphid(propion
ate)、ラウロアソホニジロピオン酸ニナトリウム(l)Isod
ium Lauramphid(propionate)、カプリルアソホニジロ
ピオン酸ニナトリウム(l)Isodium Capry(isomphid)propion
ate)、カプリルアソホニジロピオン酸ニナトリウム(l)Is
olium Capry(isomphid)propionate)、ラウロアソホニジ
ロピオン酸、ココアソホニジロピオン酸の名称で、C17
F A特典、第5版、1993年に分類されている。例えば、ロ
ン・ブーラン社からミラノールC2 M濃縮物の商品名
で市販されている、ココアソホジセターを挙げるこ
とができる。

【0026】本発明の組成物においては、界面活性剤の
混合物、特にアニオン性界面活性剤と両性又は非イオン
性界面活性剤との混合物が好ましく使用される。特に好
ましい混合物は、少なくとも1つのアニオン性界面活性
剤と、少なくとも1つの両性界面活性剤からなる混合物
である。好適に使用されるアニオン性界面活性剤は、
(C12 - C14)アルキルスルファートのアンモニ
ム、トリエタノールアミン又はナトリウム、2. 2mo

1のエチレンオキシドでオキシエチレン化された(C
12 - C14)アルキルエーテルルスルファートのアンモニ
ウム、トリエタノールアミン又はナトリウム、コキシル
イセチオン酸ナトリウム及び(C14 - C16) α-オリ
ブイニスルホニド酸ナトリウム、及び：一 両性界面活性
剤、例えば、特に、38%の活性物質を含む水溶液
として「ミラノールC2 M・C・n・C」の商品名で、又
は「ミラノールC32」の名称で、ローン・ブーラン社
から市販されているココアソホニジロピオン酸ニナトリ
ウム又はココアソホニジロピオン酸ニナトリウムと称される
アミノ誘導体か：一 又は両性イオン型の両性界面活
性剤、例えばアルキルベタイン類、特に、ヘンケル社か
ら、32%の活性物質を含む水溶液として「デハイ
トン(Dehytron) A R30」の名称で市販されているココ
ベタイン等のアルキルベタイン類、のいずれかとの混合
物から選択される。

【0027】更により好ましくは、本発明に係る組成物
は少なくとも1種のカチオン性界面活性剤を含むこと
とができる。カチオン性界面活性剤は、次のものから選
択される：

A) 第4級アンモニウム塩で次の一般式(ⅠV)のも
の：



【化3】

【ここで、Xは、ハロゲン化合物(塩化物、臭化物又はヨウ
化物)又は(C2 - C6)アルキルスルファート、より詳
細には硫酸メチル、ホスフアート、アルキル又はアルキ

(7)

特開2001-151625

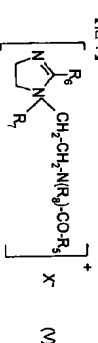
12

ルアリールスルホオナート、アセテート又はラクタートの
ような有機酸から誘導されるアニオンからなる群から選
択されるアニオンを表し、

1) R1 ないしR3 基は、同一でも異なっているてもよ
く、直鎖状または分枝状の1～4の炭素原子を有する脂
肪族基、又はアリールもしくはアルキルアリールのよう
な芳香族基を表す。脂肪族基は、特に酸素、窒素、イオ
ウ又はハロゲンのようなヘテロ原子を含んでいてもよ
い。脂肪族基は、例えばアルキル、アルコキシ及びアル
キルアミド基から選択され、R4 は16～30の炭素原
子を含む直鎖状または分枝状のアルキル基を表す。カチ
オン性界面活性剤は好ましくはベンジルトリメチルアン
モニウム塩(例えば塩化物)である。

11) R1 及びR2 基は、同一でも異なっているてもよ
く、直鎖状または分枝状の1～4の炭素原子を有する脂
肪族基、又はアリールもしくはアルキルアリールのよう
な芳香族基を表す。脂肪族基は、特に酸素、窒素、イオ
ウ又はハロゲンのようなヘテロ原子を含んでいてもよ
い。脂肪族基は、例えば約1～4の炭素原子を含むアル
キル、アルコキシ、アルキルアミド及びプロキシルアル
キル基から選択され、R3 及びR4 は、同一でも異なつ
ていてもよく、12～30の炭素原子を有する直鎖状ま
たは分枝状のアルキル基を表し、炭素は少なくとも1つ
のエステル又はアミド官能基を含む、R5 及びR4 は、
特に(C12 - C22)アルキルアミド(C2 - C6)アル
キル及び酢酸(C12 - C22)アルキル基から選択され
る。カチオン性界面活性剤は、好ましくはスチラミド
プロピルジメチル(ミリスチルアセテート)アンモニウ
ム塩(例えば塩化物)である。

【0028】b) - 例えは以下の式(V) のものの
ようなイミダゾニウムの第4級アンモニウム塩：

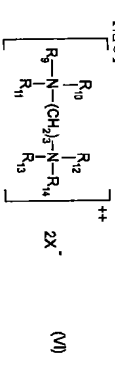


【ここで、R5 は例えば直鎖脂肪族炭素原子のような、8
～30の炭素原子を有するアルケニル又はアルキル基を
表し、R6 は炭素原子、C1 - C4 アルキル基、又は8
～30の炭素原子を有するアルケニル又はアルキル基を
表し、R7 はC1 - C4 アルキル基を表し、R8 は水素
原子又はC1 - C4 アルキル基を表し、Xはハロゲン化
物、ホスフアート、アセテート、ラクタート、アルキル
スルファート、アルキルスルホオナート又はアルキルアリ
ールスルホオナートからなる群から選択されるアニオンで
ある。R5 及びR6 は、好ましくは、12～21の炭素
原子を含むアルケニル又はアルキル基の混合物、例えば
直鎖脂肪族炭素原子を示し、R7 はメチル基を示し、R8 は
水素を表す。このよな製品は、例えばフイナトロ(Reic

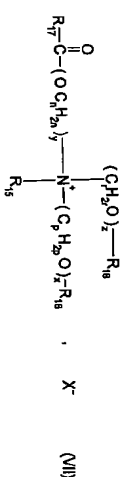
13

o)社により「シオクオート(Sequoia)」W75、W9
0、W75 P C及び75 H P Cがある名称で販売されてい
る、クオーターニウム(Quaternium) 27 (C T F A 1
997) 又はクオーターニウム 83 (C T F A 199
7) である、1

【0029】c) - 次の式(VI)の第4級アンモニ
ウム塩：



【化5】



【ここで、
- R15 はC1 - C6 アルキル基とC1 - C6 のビ
ロキシアルキル基又はビロキシルアルキルから選択さ
れ、

- R16 は、
- 以下の基

【化7】



- 直鎖状もしくは分枝状で飽和又は不飽和のC1 - C

22 炭化水素であるR20、

- 水素原子から選択され、

- R18 は、

- 以下の基

【化8】



- 直鎖状もしくは分枝状で飽和又は不飽和のC1 - C

6 炭化水素系基であるR22、

- 水素原子から選択され、

- R17、R19 及びR21 は、同一でも異なっているてもよく、直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のC1 - C

21 炭化水素系基から選択され、

- n、p 及びr は、同一でも異なっているてもよい、2

から6の範囲の整数であり、

- y は1から10までの範囲の整数であり、

- xとzは、同一でも異なっているてもよく、0から1

0の範囲の整数であり、

- X- は有機または無機の単または複アニオンであ

り；

(8)

特開2001-151625

14

【ここで、R0 は約16～30の炭素原子を有する脂肪
族基を示し、R10、R11、R12、R13 及びR
14 は同一でも異なっているてもよく、水素原子及び1～
4の炭素原子を有するアルキル基から選ばれ、Xはハロ
ゲン化物、アセテート、ホスフアート、ニトラー及び
メチルスルファートからなる群から選ばれるアニオンで
ある。このような第4級アンモニウム塩は特にプロパ
ン酸アンモニウムジカロリドからなる、1

【0030】D) - 以下の式(VII)の少なくとも
1つのエステル官能基を含む第4級アンモニウム塩：

【化6】

20

【ここで、x+y+zの合計が1～15の範囲であり、x
が0のときR16 はR20を示し、zが0のときR18
はR22を示す)のものである。

【0031】より詳細には、式(VII)において、

- R15 がメチル又はエチル基を示し、

- xとyが1に等しく、

- zが0又は1に等しく、

- n、p及びrが2に等しく、

- R16 が、

- 次の式：

【化9】



の基、

- メチル、エチル又はC14 - C22 炭化水素系基、

- 水素原子から選ばれ、R17、R19、R21 及びR

21 が、同一でも異なっているてもよく、直鎖状又は分枝

状で飽和又は不飽和のC1 - C21 炭化水素系基から選

択され、

- R18 が、

- 次の式：

【化10】



の基、

- 水素原子から選ばれるアンモニウム塩が使用され

る。

【0032】このような化合物は、例えば、ヘンケル社
によってデハイクオート(Dehyquant)の商品名で、スチ
バク(Stiban)社によってスチバクオート(Stibanquant)

の商品名で、セカ(Oeca)社によってノキサミウム(Noxamium)の商品名で、レリオライトコ(Reno-White)社によってレリオクワット(Renoquat)WE18の商品名で市販されている。好適な第1級アミンニウムの塩としては、ベンニルトリメチルアミンニウムクロリド及びジアンザイグ(Van Dyke)社から「セテアラミド(Septyl)70」の名前で販売されているヌテアラミドフロヒルジメチル(ミリスチルセテート)アミンニウムクロリド、及びクイトコ(Quico)社から販売されているクオオターニウム(Quaternium)27又はクオオターニウム、83が挙げられる。カチオン性界面活性剤は、組成物の全重量に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～7重量%、より好ましくは1～5重量%の範囲の濃度で一般に存在する。

【0033】本発明の組成物は、また、香料、臭気遮剤、防腐剤、シリコン又は非シリコンソナンスクリン剤、ピタミソ類、フロヒタミソ類、カチオン性、両性、アニオン性又は非イオン性ポリマー、タンパク質、タンパク加水分解物、18-メチルエノコサン酸、ヒドロキシ酸、パンテノール、補強剤又は非補強性で、顆粒又は繊維又は塊状された変性又は未変性シリコン、セラミド、擬似セラミド、植物性、動物性、植物性又は合成油及び化粧品に一般的に使用されている任意の他の添加剤で、本発明の組成物の性質に影響を及ぼさないものから選択される少なくとも1つの添加剤をさらに含有することができ、これらの添加剤は、組成物の全重量に対して0～20重量%の範囲とできる割合で本発明の組成物中に存在する。各添加剤の最適な量は、その性質とその機能に応じて当業者が容易に決定することができる。

【0034】本発明に係る組成物は、セラチン繊維、例えば毛髪、皮膚、睫毛、眉毛、爪、唇又は頭皮、そしてより詳細には毛髪を洗浄又はトリートメントするために使用することができる。本発明に係る組成物は洗い流すリンスアウトコンディショナー又は洗い流さないリンスインコンディショナー組成物とすることができる。本発明に係る組成物は、シャンプー、シャワーゲル及び泡立て剤又はメーキングアップ除去製品のような洗浄組成物とすることができる。本発明の実施態様では、組成物は一般的に水性である洗浄基剤を含有する。洗浄基剤を構成する界面活性剤は、上述のアニオン性、両性及び非イオン性界面活性剤から、単独又は混合物として、優劣なく選択することができる。洗浄基剤の塩と質は、適

- ミリスチン酸、ノルミチン酸及びステアリン酸
- ミリスチル、セチル及びステアリルの混合物
- ベンニルトリメチルアミンニウムクロリド
- (C18-19-20-21-22-23-24-25-26-27-28-29-30-31-32-33-34-35-36-37-38-39-40-41-42-43-44-45-46-47-48-49-50-51-52-53-54-55-56-57-58-59-60-61-62-63-64-65-66-67-68-69-70-71-72-73-74-75-76-77-78-79-80-81-82-83-84-85-86-87-88-89-90-91-92-93-94-95-96-97-98-99-100-101-102-103-104-105-106-107-108-109-110-111-112-113-114-115-116-117-118-119-120-121-122-123-124-125-126-127-128-129-130-131-132-133-134-135-136-137-138-139-140-141-142-143-144-145-146-147-148-149-150-151-152-153-154-155-156-157-158-159-160-161-162-163-164-165-166-167-168-169-170-171-172-173-174-175-176-177-178-179-180-181-182-183-184-185-186-187-188-189-190-191-192-193-194-195-196-197-198-199-200-201-202-203-204-205-206-207-208-209-210-211-212-213-214-215-216-217-218-219-220-221-222-223-224-225-226-227-228-229-230-231-232-233-234-235-236-237-238-239-240-241-242-243-244-245-246-247-248-249-250-251-252-253-254-255-256-257-258-259-260-261-262-263-264-265-266-267-268-269-270-271-272-273-274-275-276-277-278-279-280-281-282-283-284-285-286-287-288-289-290-291-292-293-294-295-296-297-298-299-300-301-302-303-304-305-306-307-308-309-310-311-312-313-314-315-316-317-318-319-320-321-322-323-324-325-326-327-328-329-330-331-332-333-334-335-336-337-338-339-340-341-342-343-344-345-346-347-348-349-350-351-352-353-354-355-356-357-358-359-360-361-362-363-364-365-366-367-368-369-370-371-372-373-374-375-376-377-378-379-380-381-382-383-384-385-386-387-388-389-390-391-392-393-394-395-396-397-398-399-400-401-402-403-404-405-406-407-408-409-410-411-412-413-414-415-416-417-418-419-420-421-422-423-424-425-426-427-428-429-430-431-432-433-434-435-436-437-438-439-440-441-442-443-444-445-446-447-448-449-450-451-452-453-454-455-456-457-458-459-460-461-462-463-464-465-466-467-468-469-470-471-472-473-474-475-476-477-478-479-480-481-482-483-484-485-486-487-488-489-490-491-492-493-494-495-496-497-498-499-500-501-502-503-504-505-506-507-508-509-510-511-512-513-514-515-516-517-518-519-520-521-522-523-524-525-526-527-528-529-530-531-532-533-534-535-536-537-538-539-540-541-542-543-544-545-546-547-548-549-550-551-552-553-554-555-556-557-558-559-560-561-562-563-564-565-566-567-568-569-570-571-572-573-574-575-576-577-578-579-580-581-582-583-584-585-586-587-588-589-590-591-592-593-594-595-596-597-598-599-600-601-602-603-604-605-606-607-608-609-610-611-612-613-614-615-616-617-618-619-620-621-622-623-624-625-626-627-628-629-630-631-632-633-634-635-636-637-638-639-640-641-642-643-644-645-646-647-648-649-650-651-652-653-654-655-656-657-658-659-660-661-662-663-664-665-666-667-668-669-670-671-672-673-674-675-676-677-678-679-680-681-682-683-684-685-686-687-688-689-690-691-692-693-694-695-696-697-698-699-700-701-702-703-704-705-706-707-708-709-710-711-712-713-714-715-716-717-718-719-720-721-722-723-724-725-726-727-728-729-730-731-732-733-734-735-736-737-738-739-740-741-742-743-744-745-746-747-748-749-750-751-752-753-754-755-756-757-758-759-760-761-762-763-764-765-766-767-768-769-770-771-772-773-774-775-776-777-778-779-780-781-782-783-784-785-786-787-788-789-790-791-792-793-794-795-796-797-798-799-800-801-802-803-804-805-806-807-808-809-810-811-812-813-814-815-816-817-818-819-820-821-822-823-824-825-826-827-828-829-830-831-832-833-834-835-836-837-838-839-840-841-842-843-844-845-846-847-848-849-850-851-852-853-854-855-856-857-858-859-860-861-862-863-864-865-866-867-868-869-870-871-872-873-874-875-876-877-878-879-880-881-882-883-884-885-886-887-888-889-890-891-892-893-894-895-896-897-898-899-900-901-902-903-904-905-906-907-908-909-910-911-912-913-914-915-916-917-918-919-920-921-922-923-924-925-926-927-928-929-930-931-932-933-934-935-936-937-938-939-940-941-942-943-944-945-946-947-948-949-950-951-952-953-954-955-956-957-958-959-960-961-962-963-964-965-966-967-968-969-970-971-972-973-974-975-976-977-978-979-980-981-982-983-984-985-986-987-988-989-990-991-992-993-994-995-996-997-998-999-1000-1001-1002-1003-1004-1005-1006-1007-1008-1009-1010-1011-1012-1013-1014-1015-1016-1017-1018-1019-1020-1021-1022-1023-1024-1025-1026-1027-1028-1029-1030-1031-1032-1033-1034-1035-1036-1037-1038-1039-1040-1041-1042-1043-1044-1045-1046-1047-1048-1049-1050-1051-1052-1053-1054-1055-1056-1057-1058-1059-1060-1061-1062-1063-1064-1065-1066-1067-1068-1069-1070-1071-1072-1073-1074-1075-1076-1077-1078-1079-1080-1081-1082-1083-1084-1085-1086-1087-1088-1089-1090-1091-1092-1093-1094-1095-1096-1097-1098-1099-1100-1101-1102-1103-1104-1105-1106-1107-1108-1109-1110-1111-1112-1113-1114-1115-1116-1117-1118-1119-1120-1121-1122-1123-1124-1125-1126-1127-1128-1129-1130-1131-1132-1133-1134-1135-1136-1137-1138-1139-1140-1141-1142-1143-1144-1145-1146-1147-1148-1149-1150-1151-1152-1153-1154-1155-1156-1157-1158-1159-1160-1161-1162-1163-1164-1165-1166-1167-1168-1169-1170-1171-1172-1173-1174-1175-1176-1177-1178-1179-1180-1181-1182-1183-1184-1185-1186-1187-1188-1189-1190-1191-1192-1193-1194-1195-1196-1197-1198-1199-1200-1201-1202-1203-1204-1205-1206-1207-1208-1209-1210-1211-1212-1213-1214-1215-1216-1217-1218-1219-1220-1221-1222-1223-1224-1225-1226-1227-1228-1229-1230-1231-1232-1233-1234-1235-1236-1237-1238-1239-1240-1241-1242-1243-1244-1245-1246-1247-1248-1249-1250-1251-1252-1253-1254-1255-1256-1257-1258-1259-1260-1261-1262-1263-1264-1265-1266-1267-1268-1269-1270-1271-1272-1273-1274-1275-1276-1277-1278-1279-1280-1281-1282-1283-1284-1285-1286-1287-1288-1289-1290-1291-1292-1293-1294-1295-1296-1297-1298-1299-1300-1301-1302-1303-1304-1305-1306-1307-1308-1309-1310-1311-1312-1313-1314-1315-1316-1317-1318-1319-1320-1321-1322-1323-1324-1325-1326-1327-1328-1329-1330-1331-1332-1333-1334-1335-1336-1337-1338-1339-1340-1341-1342-1343-1344-1345-1346-1347-1348-1349-1350-1351-1352-1353-1354-1355-1356-1357-1358-1359-1360-1361-1362-1363-1364-1365-1366-1367-1368-1369-1370-1371-1372-1373-1374-1375-1376-1377-1378-1379-1380-1381-1382-1383-1384-1385-1386-1387-1388-1389-1390-1391-1392-1393-1394-1395-1396-1397-1398-1399-1400-1401-1402-1403-1404-1405-1406-1407-1408-1409-1410-1411-1412-1413-1414-1415-1416-1417-1418-1419-1420-1421-1422-1423-1424-1425-1426-1427-1428-1429-1430-1431-1432-1433-1434-1435-1436-1437-1438-1439-1440-1441-1442-1443-1444-1445-1446-1447-1448-1449-1450-1451-1452-1453-1454-1455-1456-1457-1458-1459-1460-1461-1462-1463-1464-1465-1466-1467-1468-1469-1470-1471-1472-1473-1474-1475-1476-1477-1478-1479-1480-1481-1482-1483-1484-1485-1486-1487-1488-1489-1490-1491-1492-1493-1494-1495-1496-1497-1498-1499-1500-1501-1502-1503-1504-1505-1506-1507-1508-1509-1510-1511-1512-1513-1514-1515-1516-1517-1518-1519-1520-1521-1522-1523-1524-1525-1526-1527-1528-1529-1530-1531-1532-1533-1534-1535-1536-1537-1538-1539-1540-1541-1542-1543-1544-1545-1546-1547-1548-1549-1550-1551-1552-1553-1554-1555-1556-1557-1558-1559-1560-1561-1562-1563-1564-1565-1566-1567-1568-1569-1570-1571-1572-1573-1574-1575-1576-1577-1578-1579-1580-1581-1582-1583-1584-1585-1586-1587-1588-1589-1590-1591-1592-1593-1594-1595-1596-1597-1598-1599-1600-1601-1602-1603-1604-1605-1606-1607-1608-1609-1610-1611-1612-1613-1614-1615-1616-1617-1618-1619-1620-1621-1622-1623-1624-1625-1626-1627-1628-1629-1630-1631-1632-1633-1634-1635-1636-1637-1638-1639-1640-1641-1642-1643-1644-1645-1646-1647-1648-1649-1650-1651-1652-1653-1654-1655-1656-1657-1658-1659-1660-1661-1662-1663-1664-1665-1666-1667-1668-1669-1670-1671-1672-1673-1674-1675-1676-1677-1678-1679-1680-1681-1682-1683-1684-1685-1686-1687-1688-1689-1690-1691-1692-1693-1694-1695-1696-1697-1698-1699-1700-1701-1702-1703-1704-1705-1706-1707-1708-1709-1710-1711-1712-1713-1714-1715-1716-1717-1718-1719-1720-1721-1722-1723-1724-1725-1726-1727-1728-1729-1730-1731-1732-1733-1734-1735-1736-1737-1738-1739-1740-1741-1742-1743-1744-1745-1746-1747-1748-1749-1750-1751-1752-1753-1754-1755-1756-1757-1758-1759-1760-1761-1762-1763-1764-1765-1766-1767-1768-1769-1770-1771-1772-1773-1774-1775-1776-1777-1778-1779-1780-1781-1782-1783-1784-1785-1786-1787-1788-1789-1790-1791-1792-1793-1794-1795-1796-1797-1798-1799-1800-1801-1802-1803-1804-1805-1806-1807-1808-1809-1810-1811-1812-1813-1814-1815-1816-1817-1818-1819-1820-1821-1822-1823-1824-1825-1826-1827-1828-1829-1830-1831-1832-1833-1834-1835-1836-1837-1838-1839-1840-1841-1842-1843-1844-1845-1846-1847-1848-1849-1850-1851-1852-1853-1854-1855-1856-1857-1858-1859-1860-1861-1862-1863-1864-1865-1866-1867-1868-1869-1870-1871-1872-1873-1874-1875-1876-1877-1878-1879-1880-1881-1882-1883-1884-1885-1886-1887-1888-1889-1890-1891-1892-1893-1894-1895-1896-1897-1898-1899-1900-1901-1902-1903-1904-1905-1906-1907-1908-1909-1910-1911-1912-1913-1914-1915-1916-1917-1918-1919-1920-1921-1922-1923-1924-1925-1926-1927-1928-1929-1930-1931-1932-1933-1934-1935-1936-1937-1938-1939-1940-1941-1942-1943-1944-1945-1946-1947-1948-1949-1950-1951-1952-1953-1954-1955-1956-1957-1958-1959-1960-1961-1962-1963-1964-1965-1966-1967-1968-1969-1970-1971-1972-1973-1974-1975-1976-1977-1978-1979-1980-1981-1982-1983-1984-1985-1986-1987-1988-1989-1990-1991-1992-1993-1994-1995-1996-1997-1998-1999-2000-2001-2002-2003-2004-2005-2006-2007-2008-2009-2010-2011-2012-2013-2014-2015-2016-2017-2018-2019-2020-2021-2022-2023-2024-2025-2026-2027-2028-2029-2030-2031-2032-2033-2034-2035-2036-2037-2038-2039-2040-2041-2042-2043-2044-2045-2046-2047-2048-2049-2050-2051-2052-2053-2054-2055-2056-2057-2058-2059-2060-2061-2062-2063-2064-2065-2066-2067-2068-2069-2070-2071-2072-2073-2074-2075-2076-2077-2078-2079-2080-2081-2082-2083-2084-2085-2086-2087-2088-2089-2090-2091-2092-2093-2094-2095-2096-2097-2098-2099-2100-2101-2102-2103-2104-2105-2106-2107-2108-2109-2110-2111-2112-2113-2114-2115-2116-2117-2118-2119-2120-2121-2122-2123-2124-2125-2126-2127-2128-2129-2130-2131-2132-2133-2134-2135-2136-2137-2138-2139-2140-2141-2142-2143-2144-2145-2146-2147-2148-2149-2150-2151-2152-2153-2154-2155-2156-2157-2158-2159-2160-2161-2162-2163-2164-2165-2166-2167-2168-2169-2170-2171-2172-2173-2174-2175-2176-2177-2178-2179-2180-2181-2182-2183-2184-2185-2186-2187-2188-2189-2190-2191-2192-2193-2194-2195-2196-2197-2198-2199-2200-2201-2202-2203-2204-2205-2206-2207-2208-2209-2210-2211-2212-2213-2214-2215-2216-2217-2218-2219-2220-2221-2222-2223-2224-2225-2226-2227-2228-2229-2230-2231-2232-2233-2234-2235-2236-2237-2238-2239-2240-2241-2242-2243-2244-2245-2246-2247-2248-2249-2250-2251-2252-2253-2254-2255-2256-2257-2258-2259-2260-2261-2262-2263-2264-2265-2266-2267-2268-2269-2270-2271-2272-2273-2274-2275-2276-2277-2278-2279-2280-2281-2282-2283-2284-2285-2286-2287-2288-2289-2290-2291-2292-2293-2294-2295-2296-2297-2298-2299-2300-2301-2302-2303-2304-2305-2306-2307-2308-2309-2310-2311-2312-2313-2314-2315-2316-2317-2318-2319-2320-2321-2322-2323-2324-2325-2326-2327-2328-2329-2330-2331-2332-2333-2334-2335-2336-2337-2338-2339-2340-2341-2342-2343-2344-2345-2346-2347-2348-2349-2350-2351-2352-2353-2354-2355-2356-2357-2358-2359-2360-2361-2362-2363-2364-2365-2366-2367-2368-2369-2370-2371-2372-2373-2374-2375-2376-2377-2378-2379-2380-2381-2382-2383-2384-2385-2386-2387-2388-2389-2390-2391-2392-2393-2394-2395-2396-2397-2398-2399-2400-2401-2402-2403-2404-2405-2406-2407-2408-2409-2410-2411-2412-2413-2414-2415-2416-2417-2418-2419-2420-2421-2422-2423-2424-2425-2426-2427-2428-2429-2430-2431-2432-2433-2434-2435-2436-2437-2438-2439-2440-2441-2442-2443-2444-2445-2446-2447-2448-2449-2450-2451-2452-2453-2454-2455-2456-2457-2458-2459-2460-2461-2462-2463-2464-2465-2466-2467-2468-2469-2470-2471-2472-2473-2474-2475-2476-2477-2478-2479-2480-2481-2482-2483-2484-2485-2486-2487-2488-2489-2490-2491-2492-2493-2494-2495-2496-2497-2498-2499-2500-2501-2502-2503-2504-2505-2506-2507-2508-2509-2510-2511-2512-2513-2514-2515-2516-2517-2518-2519-2520-2521-2522-2523-2524-2525-25

